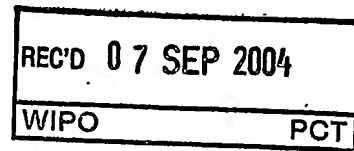




PCT/EP200 4 / 0 5 1 4 25

**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA**



Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 23. April 2004

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

H. Jenni
Heinz Jenni

de 19 Propriete Intelectuală
titlu

11/11/1918
11/11/1918
11/11/1918
11/11/1918
11/11/1918

Hinterlegungsbescheinigung zum Patentgesuch Nr. 01244/03 (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Polymerisierbare Copolymere für Orientierungsschichten.

Patentbewerber:

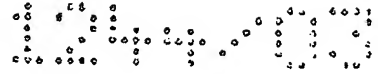
Vantico AG
Klybeckstrasse 200
4057 Basel

Vertreter:

Solvias AG
Patente, WKL-402.4.26
Klybeckstrasse 191
4002 Basel

Anmeldedatum: 16.07.2003

Voraussichtliche Klassen: C07C, C08F, C08G, C09K



Polymerisierbare Copolymere für Orientierungsschichten

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, enthaltend (a) wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, an das ein photochemisch isomerisierbares oder dimerisierbares Molekül kovalent gebunden ist, (b) ein Polymer mit in Seitenketten kovalent gebundenen Sensibilisatoren, und (c) gegebenenfalls anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren; eine elektro-optische Vorrichtung, enthaltend auf einem (flächigen) Trägermaterial eine gegebenenfalls photovernetzte Schicht der Zusammensetzung; eine elektro-optische Vorrichtung, enthaltend auf einem (flächigen) Trägermaterial eine photovernetzte Schicht der Zusammensetzung und auf der photovernetzten Schicht eine flüssigkristalline Schicht; und die Verwendung der Copolymere als Orientierungsschicht für Flüssigkristalle.

Orientierungsschichten für Flüssigkristalle spielen in neuerer Zeit bei der Herstellung elektro-optischer Elemente wie zum Beispiel Flüssigkristallanzeigen eine erhebliche Rolle. Diese Orientierungsschichten können auch, in Kombination mit Flüssigkristallpolymeren, für die Herstellung von optischen Kompensationsfilmen gebraucht werden, unter anderem zum Beispiel für optische Verzögerungsfilter, cholesterische Filter, Antirefleksionsfilter und für Sicherheitselemente. Bei solchen Orientierungsschichten handelt es sich um Polymere, die auf einen Träger aufgebracht werden, und die bei Bestrahlung mit (polarisiertem) Licht geeigneter Wellenlänge und Energiedichte flächig oder selektiv vernetzt werden.

Diese Technik ist bekannt und zum Beispiel für unterschiedliche photoaktive Polymere in der EP-A-0 763 552, US-A-5 539 074, WO 96/10049, WO 01/53384 und EP-A-0 860 455 beschrieben. Für die photoinduzierte Vernetzung der photoaktiven Polymere wird eine relativ hohe Energiedichte benötigt. Zur Erhöhung der Photoempfindlichkeit können den Polymeren molekulare Sensibilisatoren zugegeben werden, die im Wellenlängenbereich des Bestrahlungslichtes absorbieren und Energie auf die photoaktiven, isomerisierbaren oder dimerisierbaren Gruppen übertragen, wobei letztere Gruppen nur wenig oder gar nicht im ausgewählten Wellenlängenbereich angeregt werden. Auf diese Weise kann die benötigte Energiedichte gesenkt werden, was aber noch nicht als ausreichend praktikabel angesehen wird.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Photoempfindlichkeit erheblich gesteigert, die benötigte Energiedichte erheblich gesenkt und die Information der Richtung des polarisierten Bestrahlungslichtes beim Energietransfer erhalten bleibt, wenn man Copolymere aus Monomeren mit kovalent gebundenen isomerisierbaren oder dimerisierbaren Gruppen und aus Monomeren mit kovalent gebundenen Sensibilisatoren zur Herstellung von Orientierungsschichten verwendet.

Ein erster Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, enthaltend

- a) wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, an das ein photochemisch isomerisierbares oder dimerisierbares Molekül kovalent gebunden ist,
- b) wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, an das ein Sensibilisator kovalent gebunden ist, und
- c) gegebenenfalls anderen ethylenisch ungesättigten Comonomeren.

Die Monomeren a) sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe Acrylate, Methacrylate, Acrylamide und Methacrylamide, an die ein photochemisch isomerisierbares oder dimerisierbares Molekül direkt oder über eine Brückengruppe in der Ester- beziehungsweise Amidgruppe kovalent gebunden ist.

Bei den erfindungsgemässen Copolymeren handelt es sich um statistische Copolymere.

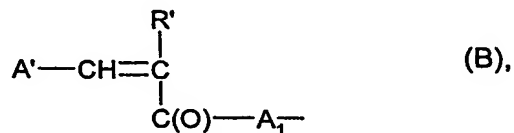
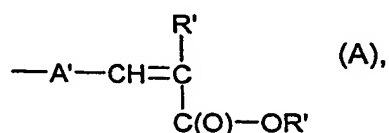
Photochemisch isomerisierbare und dimerisierbare Moleküle sind zum Beispiel solche Moleküle, die unter dem Einfluss von Strahlung einer cis/trans Isomerisierung oder einer [2+2]-Cycloaddition unterliegen und zu einer Vernetzung des Polymers führen.

Bei der photo-isomerisierbaren Gruppe kann es sich zum Beispiel um Azobenzolgruppen handeln.

Bei der photo-dimerisierbaren Gruppe kann es sich zum Beispiel um ethylenisch ungesättigte Gruppen handeln, die vorzugsweise an einen carbocyclischen oder heterocyclischen, aromatischen Ring gebunden sind. Besonders bevorzugt ist an die ethylenisch ungesättigte Gruppe eine Alkoxycarbonylgruppe gebunden, zum Beispiel C₁-C₁₂-Alkoxy-, bevorzugt C₁-C₈-Alkoxy-, und besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkoxycarbonyl. Beispiele für Alkoxy sind Methoxy, Ethoxy, und die Isomeren von Propoxy, Butoxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy und Dodecyloxy. Insbesondere bevorzugt stellt Al-

koxy Ethoxy und besonders Methoxy dar. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die ethylenisch ungesättigte Gruppe über eine C(O)-Gruppe und daran gebundene Brückengruppe an das Polymerrückgrat gebunden, wobei an das zweite C-Atom der ethylenisch ungesättigten Gruppe eine gegebenenfalls substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe gebunden ist. Bei den photo-dimerisierbaren Gruppen kann es sich zum Beispiel um Derivate von Cinnamat, Chalkon oder Cumarin handeln.

Die photo-polymerisierbare Gruppe kann zum Beispiel den Formeln A und B entsprechen,



worin

R' Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

A' ein gegebenenfalls substituierter mono- beziehungsweise divalenter aromatischer oder ein gegebenenfalls substituierter mono- beziehungsweise divalenter heteroaromatischer Rest ist, und

A₁ eine Brückengruppe darstellt.

In einer bevorzugten Ausführungsform bedeutet R' Methyl und insbesondere Wasserstoff.

Bei A' kann es sich zum Beispiel um Phenylen, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl, 2,5-Thiophenylen, 2,5-Furanylen, 1,4- oder 2,6-Naphthylen handeln. Bei A' kann es sich auch um zwei oder drei verknüpfte solche aromatische Reste handeln, entweder direkt oder über eine Brückengruppe. Geeignete Brückengruppen sind zum Beispiel O, S, NH, N(C₁-C₄-Alkyl), C(O), C(O)O, OC(O)O, S(O), SO₂, S(O)O, OS(O)O, SO₂O, OSO₂O, Si(C₁-C₄-Alkyl)₂, OP(OC₁-C₄-Alkyl)O, P(OC₁-C₄-Alkyl)O, P(O)(OC₁-C₄-Alkyl)O, C₂-C₆-Alkyliden und C₁-C₆-Alkylen.

Geeignete Substituenten für A' sind zum Beispiel C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₇-C₁₂-Aralkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Hydroxyalkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₇-C₁₂-Aralkyloxy, C₁-C₆-Acyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Hydroxyalkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyloxy, C₁-C₆-Hydroxyalkoxycarbonyloxy, C₁-C₆-Alkylami-

nocarbonyl, C₁-C₈-Dialkylaminocarbonyl, C₁-C₈-Alkylaminocarbonyloxy, C₁-C₈-Dialkylamino-carbonyloxy, Halogen (F, Cl und Br), OH, COOH, CONH₂, CN und Nitro.

A' stellt als aromatischer Rest besonders bevorzugt gegebenenfalls substituiertes Phenylen, Naphthylen, Biphenylen, oder über Brückengruppen verknüpftes Biphenylen dar, wobei die Brückengruppen bevorzugt ausgewählt sind aus der Gruppe O, S, CO, C(O), C(O)O, OC(O)O, NH, N-Methyl, SO₂, Methylen, Ethylen, Ethyliden und i-Propyliden.

Bei der Brückengruppe A₁ kann es sich zum Beispiel um C₁-C₂₀- und bevorzugt C₁-C₁₄-Alkylen handeln, das unsubstituiert oder substituiert ist mit Fluor, Chlor, Cyano oder C₁-C₈-Alkoxy, und das gegebenenfalls unterbrochen ist durch eine oder mehrere gleiche oder verschiedene Heteroatome oder Gruppen -O-, -S-, -C(O)O-, -O(O)C-, -OC(O)O-, -NH-, -NC₁-C₄-Alkyl-, -NHC(O)-, -C(O)NH-, -NHC(O)NH-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)-, -C(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -O(CO)NH-, -OC(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -NHC(O)O-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)O-, und -CH=CH-.

Das Monomer der Komponente (a) der erfindungsgemässen Copolymeren ist bevorzugt ausgewählt aus Acrylat und bevorzugter Methacrylat.

Monomere (a) sind vielfach bekannt und zum Beispiel in der eingangs erwähnten Literatur beschrieben oder sie können nach analogen Verfahren hergestellt werden.

Die Monomeren (a) können der Formel I oder der Formel Ia entsprechen,



worin

R H oder C₁-C₈-Alkyl bedeutet,

A für eine Brückengruppe steht,

S₁ einen gegebenenfalls substituierten divalenten und S₂ einen gegebenenfalls substituierten monovalenten aromatischen oder hetero-aromatischen Rest bedeuten, und

Z₁ einen monovalenten und Z₂ einen divalenten Rest eines Moleküls darstellt, das photochemisch isomerisiert oder dimerisiert.

Für S₁, S₂, Z₁ und Z₂ gelten die zuvor für die Gruppen der Formeln (A) und (B) gegebenen Bevorzugungen und Ausführungsformen.

Wenn R Alkyl bedeutet, so handelt es sich bevorzugt um C₁-C₄-Alkyl, zum Beispiel um Butyl, Propyl, Ethyl und besonders bevorzugt Methyl.

Bei der Brückengruppe A kann es sich um C₁-C₂₀- und bevorzugt C₁-C₁₈-Alkylen handeln, das unsubstituiert oder substituiert ist mit Fluor, Chlor, Cyano oder C₁-C₆-Alkoxy, und das gegebenenfalls unterbrochen ist durch eine oder mehrere gleiche oder verschiedene Heteroatome oder Gruppen -O-, -S-, -C(O)O-, -O(O)C-, -OC(O)O-, -NH-, -NC₁-C₄-Alkyl-, -NHC(O)-, -C(O)NH-, -NHC(O)NH-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)-, -C(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -O(CO)NH-, -OC(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -NHC(O)O-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)O-, und -CH=CH-.

Die Monomeren (a) entsprechen bevorzugt der Formel Ib oder der Formel Ic,



worin

R Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

A₂ für einen bivalenten Rest der Formel -O-C_nH_{2n}-X₁- steht,

A₃ für einen bivalenten Rest der Formel -O-C_nH_{2n}-O- steht,

n für eine Zahl von 2 bis 18 und bevorzugt 4 bis 16 steht,

X₁ eine direkte Bindung oder eine Gruppe -O-, -S-, -C(O)O-, -O(O)C-, -OC(O)O-, -NH-, -NC₁-C₄-Alkyl-, -NHC(O)-, -C(O)NH-, -NHC(O)NH-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)-, -C(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -O(CO)NH-, -OC(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -NHC(O)O-, oder -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)O- darstellt,

S₁ gegebenenfalls Phenylen, Biphenylen oder -C₆H₄-X₂-C₆H₄- bedeutet,

S₂ gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Biphenyl oder -C₆H₄-X₂-C₆H₅ bedeutet,

X₂ -O-, -S-, -C(O)O-, -O(O)C-, -OC(O)O-, -NH-, -NC₁-C₄-Alkyl-, -NHC(O)-, -C(O)NH-, -NHC(O)NH-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)-, -C(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -O(CO)NH-, -OC(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -NHC(O)O-, oder -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)O- darstellt,

Z₁ einen Rest der Formel -CH=CH-C(O)-OR₁ bedeutet,

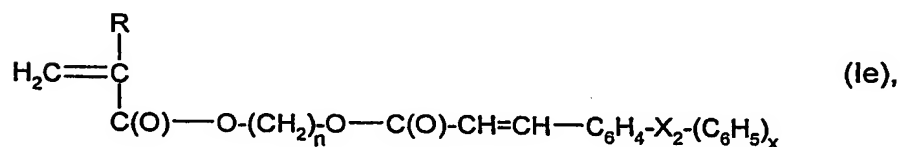
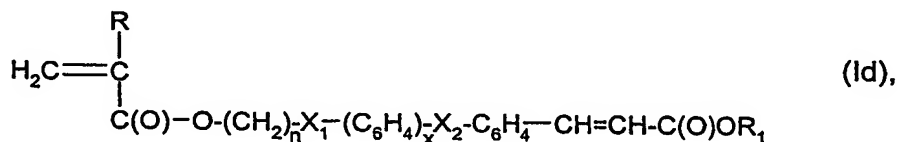
Z₂ für einen Rest der Formel -CH=CH-C(O)- steht, und

R₁ C₁-C₁₈-Alkyl, bevorzugter C₁-C₁₂-Alkyl, und insbesondere bevorzugt C₁-C₄-Alkyl bedeutet.

Bevorzugte Substituenten für S₁ und S₂ sind C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Alkoxy, insbesondere Methoxy und Ethoxy.

Beispiele für die Gruppe C_nH_{2n} sind Methylen, Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylen, sowie α,ω-Alkylene oder Isomere von Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen, Dodecylen, Tridecylen, Tetradecylen, Pentadecylen, Hexadecylen, Heptadecylen, Octadecylen, Nonadecylen und Eicosylen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Monomeren (a) der Formel Id oder der Formel Ie,



worin

R für Methyl steht,

n für eine Zahl von 2 bis 20, bevorzugt 4 bis 14 steht

R₁ C₁-C₄-Alkyl und bevorzugt Methyl bedeutet,

x für 0 oder 1 steht,

X₂ eine direkte Bindung, -O-, -S-, -CO-, -OC(O)- oder -C(O)O- darstellt, und

die Gruppen C₆H₄ und C₆H₅ unabhängig voneinander unsubstituiert oder mit 1 bis 3 C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy, bevorzugt Methoxy, substituiert sind.

Monomere a) sind bekannt und zum Beispiel in der eingangs erwähnten Literatur beschrieben oder können nach analogen Verfahren hergestellt werden.

Die Monomeren b) sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe Acrylate, Methacrylate, Acrylamide, Methacrylamide, Maleinsäurehalbester, und Allyl- oder Methallyl- oder Crotonylalkohol, an die ein Sensibilisator direkt oder über eine Brückengruppe in der Ester- oder Amidgruppe beziehungsweise an der Alkoholgruppe kovalent gebunden ist.

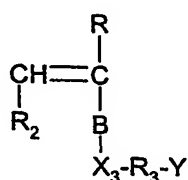
Sensibilisatoren und funktionalisierte Sensibilisatoren sind in grosser Vielfalt bekannt oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Bevorzugt sind farblose Sensibilisatoren und Triplet-Sensibilisatoren. Geeignete funktionelle Gruppen sind zum Beispiel Halogen, OH, SH, NH₂, NH-C₁-C₄-Alkyl, NCO, COOH, SO₃H, PO₃H und entsprechende Ester- und Amidgruppen, die mit Nukleophilen eine Additions- oder Substitutionsreaktion eingehen.

Beispiele für Sensibilisatoren sind aromatische Nitroverbindungen wie Cumarine (7-Diethylamino-4-methyl-cumarin, 7-Hydroxy-4-methyl-cumarin), Ketocumarine, Carbonyl-biscumarine, aromatische 2-Hydroxyketone und aminosubstituierte, aromatische 2-Hydroxyketone (2-Hydroxybenzophenon, Mono- oder Di-p-(dimethylamino)-2-hydroxybenzophenon), Acetophenone, Antrachinone, Xanthone, Thioxanthone, Benzanthrone, Naphthothiazoline (2-Benzoylmethyl-1-methyl-naphthothiazolin), Benzothiazole, Nitroaniline (m- oder p-Nitroanilin, 2,4,6-Trinitroanilin) oder Nitroacenaphthene (5-Nitroacenaphthen), (2-[(m-Hydroxy-p-methoxy)styryl]benzothiazol, Benzoinalkylether, N-alkylierte Phthalone, Acetophenon-ketale (2,2-Dimethoxyphenylethanon) Naphthaline, Anthracene (2-Naphthalinmethanol, 2-Naphthalincarbonsäure, 9-Anthracenmethanol und 9-Anthracencarbonsäure), Benzopyrane, Azoindolizine und Merocyanine. Bevorzugt sind aromatische 2-Hydroxyketone (Benzophenone),

Cumarine, Ketocumarine, Carbonylbiscumarine, Acetophenone, Antrachinone, Xanthone, Thioxanthone und Acetophenon-ketale.

Die Sensibilisatoren sind direkt oder vorzugsweise über eine Brückengruppe an die ethylenisch ungesättigte Gruppe gebundene.

Die Monomeren b) können zum Beispiel der Formel II entsprechen,



(II),

worin

R H oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

R₂ H oder -COOR₇ ist,

R₃ eine direkte Bindung oder eine bivalente Brückengruppe darstellt,

B Methylen oder -C(O)- bedeutet,

Y der monovalente Rest eines Sensibilisators ist,

X₃-O-, -NH- oder -N(C₁-C₄-Alkyl)- bedeutet,

X₃ für -O- steht, wenn B Methylen ist, und

R₇ H, C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl darstellt.

R steht bevorzugt für H und besonders bevorzugt für Methyl. R₂ bedeutet bevorzugt H. R₇ bedeutet bevorzugt H, C₁-C₁₂-Alkyl und besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl, wie zum Beispiel Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl. B steht bevorzugt für -C(O)-.

R₃ bedeutet bevorzugt eine bivalente Brückengruppe. Die Brückengruppe R₃ kann 1 bis 30 Atome, bevorzugt 2 bis 20 Atome und besonders bevorzugt 2 bis 12 Atome ausgewählt aus der Gruppe C, O, S und N in der Kette enthalten, die über Ether-, Thioether-, Amin, Ester, Amid oder Urethangruppen an das Sensibilisatormolekül gebunden sind. Bei der Brückengruppe handelt es sich bevorzugt um Kohlenwasserstoffreste, die mit einem oder mehreren Heteroatomen aus der Gruppe O, S und N unterbrochen sein können, und die über Ether-,

Thioether-, Amin, Ester, Amid oder Urethangruppen an das Sensibilisatormolekül gebunden sind.

Die Brückengruppe R_3 kann zum Beispiel der Formel (III) entsprechen,



worin X_4 eine direkte Bindung ist, oder X_4 ein Rest ausgewählt aus der Gruppen -O-, -S-, -NR₆-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -O-C(O)-O-, -SO₂-O-, -O-SO₂-, -O-SO₂-O-, -NR₆-C(O)-, -C(O)-NR₆-, -NR₆-C(O)-O-, -O-C(O)-NR₆-, -NR₆-C(O)-NR₆-, -NR₆-SO₂-, -SO₂-NR₆-, -NR₆-SO₂-O-, -O-SO₂-NR₆- oder -NR₆-SO₂-NR₆ ist,

R_4 eine bivalente Gruppe mit 1 bis 30 Atomen ausgewählt aus der Gruppe C, O, S und N in der Kette darstellt,

R_5 eine direkte Bindung, C₁-C₁₂-Alkylen, Phenylen oder Phenyl C₁-C₁₂-Alkylen bedeutet, und r und s die Zahlen 0 oder 1 bedeuten, unter der Voraussetzung, dass r 1 ist, wenn X_4 eine der besagten Gruppen darstellt,

R_6 für H oder C₁-C₁₂-Alkyl, C₅- oder C₆-Cycloalkyl, C₅- oder C₆-Cycloalkylmethyl oder -ethyl, Phenyl, Benzyl oder 1-Phenyleth-2-yl steht.

R_5 steht bevorzugt für eine direkte Bindung, C₁-C₆-Alkylen oder Phenylen.

R_6 in der Bedeutung von Alkyl enthält bevorzugt 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Einige Beispiele sind Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Butyl, Hexyl und Octyl. R_6 in der Bedeutung von Cycloalkyl ist bevorzugt Cyclohexyl, und in der Bedeutung von Cycloalkylmethyl Cyclohexylmethyl. In einer bevorzugten Ausführungsform stellt R_6 H oder C₁-C₄-Alkyl dar.

Die bivalente Gruppe R_4 stellt bevorzugt einen Kohlenwasserstoffrest dar, der bevorzugt 1 bis 30, bevorzugter 2 bis 18, besonders bevorzugt 2 bis 12 und insbesondere bevorzugt 2 bis 8 C-Atome enthält, der unsubstituiert oder mit C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder =O ein- oder mehrfach substituiert ist. Der Kohlenwasserstoffrest kann auch ein- oder mehrfach mit Heteroatomen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -S- und -NR₆- unterbrochen sein, wobei R_6 bevorzugt H oder C₁-C₄-Alkyl darstellt.

Bei der bivalenten Gruppe R_4 kann es sich zum Beispiel um C_1 - C_{20} -, bevorzugt C_2 - C_{12} -Alkylen handeln, das linear oder verzweigt sein kann. Einige Beispiele sind Methylen, Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylen, Pentylen, Hexylen, Octylen, Dodecylen, Tetradecylen, Hexadecylen und Octadecylen.

Bei der bivalenten Gruppe R_4 kann es sich zum Beispiel um Polyoxaalkylen mit 2 bis 12, bevorzugt 2-6 und besonders bevorzugt 2 bis 4 Oxaalkyleneinheiten und 2 bis 4, bevorzugt 2 oder 3 C-Atomen im Alkylen handeln. Besonders bevorzugt handelt es sich um Polyoxaethylen und Polyoxapropylen mit 2 bis 6 Oxaalkyleneinheiten.

Bei der bivalenten Gruppe R_4 kann es sich zum Beispiel um C_5 - C_{12} -, bevorzugt C_5 - C_8 - und besonders bevorzugt um C_5 - oder C_6 -Cycloalkylen wie zum Beispiel Cyclopentylen, Cyclohexylen, Cyclooctylen oder Cyclododecylen handeln.

Bei der bivalenten Gruppe R_4 kann es sich zum Beispiel um C_5 - C_{12} -, bevorzugt C_5 - C_8 - und besonders bevorzugt um C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl- C_1 - C_{12} - und bevorzugt - C_1 - C_4 -alkyl handeln. Einige Beispiele sind -Cyclopentyl- C_nH_{2n} - und -Cyclohexyl- C_nH_{2n} -, worin n für eine Zahl von 1 bis 4 steht. Besonders bevorzugt ist -Cyclohexyl- CH_2 -.

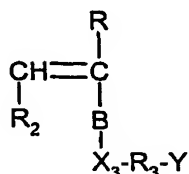
Bei der bivalenten Brückengruppe R_4 kann es sich zum Beispiel um C_5 - C_{12} -, bevorzugt C_5 - C_8 - und besonders bevorzugt um C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl- $(C_1$ - C_{12} -Alkyl) $_2$ - und bevorzugt $(-C_1$ - C_4 -alkyl) $_2$ handeln. Einige Beispiele sind Cyclopentyl- $(C_nH_{2n})_2$ und Cyclohexyl- $(C_nH_{2n})_2$, worin n für eine Zahl von 1 bis 4 steht. Besonders bevorzugt ist $-CH_2$ -Cyclohexyl- CH_2 -.

Bei der bivalenten Brückengruppe R_4 kann es sich zum Beispiel um C_6 - C_{14} -Arylen und bevorzugt C_6 - C_{10} -Arylen handeln, zum Beispiel um Naphtylen oder bevorzugter um Phenylen.

Bei der bivalenten Brückengruppe R_4 kann es zum Beispiel um C_7 - C_{20} -Aralkylen und bevorzugt um C_7 - C_{12} -Aralkylen handeln. Bevorzugter ist Arylen- C_nH_{2n} -, worin Arylen für Naphthylen und besonders Phenylen und n für eine Zahl von 1 bis 4 steht. Beispiele sind Benzylen und Phenylethylen.

Bei der bivalenten Brückengruppe R_4 kann es sich zum Beispiel um Arylen- $(C_nH_{2n})_2$ - handeln, worin Arylen bevorzugt Naphtylen und besonders Phenylen ist und n für eine Zahl von 1 bis 4 steht. Beispiele sind Xylylen und Phenyl $(CH_2CH_2)_2$ -.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Monomeren b) der Formel IIa,



(IIa),

worin

R H oder Methyl bedeutet,

R₂ H ist,

B -C(O)- bedeutet,

Y der monovalente Rest eines Sensibilisators ist,

X₃ -O- bedeutet, und

R₃ einen Rest der Formel -(R₄)_r-X₄-(R₅)_s- darstellt, worin

R₄ C₁-C₂₀-Alkylen, Polyoxaethylen oder Polyoxapropylen mit 2 bis 10 Oxaalkyleneinheiten, C₅- oder C₆-Cycloalkylen, -Cyclopentyl-C_nH_{2n}- und -Cyclohexyl-C_nH_{2n}- mit n gleich 1 oder 2, Cyclopentyl-(C_nH_{2n}-)₂ und Cyclohexyl-(C_nH_{2n}-)₂ mit n gleich 1 oder 2, Phenylen, Benzylen, Phenylethylen oder Xylylen bedeutet,

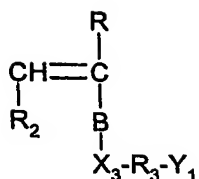
R₅ für eine direkte Bindung oder C₁-C₄-Alkylen steht,

X₄ ein Rest ausgewählt aus der Gruppe -O-, -S-, -NR₆-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -O-C(O)-O-, -SO₂-O-, -O-SO₂-, -O-SO₂-O-, -NR₆-C(O)-, -C(O)-NR₆-, -NR₆-C(O)-O-, -O-C(O)-NR₆-, -NR₆-C(O)-NR₆-, -NR₆-SO₂-, -SO₂-NR₆-, -NR₆-SO₂-O-, -O-SO₂-NR₆- oder -NR₆-SO₂-NR₆ ist, und r für die Zahl 1 und s für 0 oder die Zahl 1 steht.

In Formel IIa bedeutet R₄ bevorzugt C₂-C₁₂-Alkylen, und Polyoxaethylen oder Polyoxapropylen mit 2 bis 6 Oxaalkyleneinheiten.

Bevorzugte monovalente Reste von Sensibilisatoren Y sind Cumarine, Ketocumarine, Carbonylbiscumarine und Benzophenone.

Als besonders wirksam haben sich polymerisierbare Monomere mit monovalenten Ketocumarinresten und Carbonylbiscumarinresten erwiesen. Diese sind neu und ein weiterer Gegenstand der Erfindung, zum Beispiel solch der Formel IIb,



(Iib),

worin R, R₂, R₃, B und X₃ die für Formel Ila angegebenen Bedeutungen haben, einschliesslich der bevorzugten Ausführungsformen, und Y₁ der monovalente Rest eines Ketocumarins oder Carbonylbiscumarins ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform bedeutet R₃ einen Rest der Formel -(R₄)_r-X₄-(R₅)_s-,
worin

R₄ C₂-C₁₈-Alkylen oder Polyoxaethylen oder Polyoxapropylen mit 2 bis 10 Oxaalkyleneinheiten bedeutet,

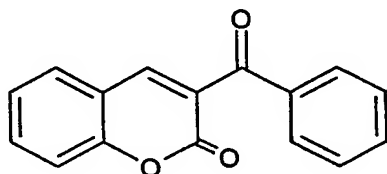
R₅ für eine direkte Bindung oder C₁-C₂-Alkylen steht, und

X₄ ein Rest ausgewählt aus der Gruppe -O-, -NR₆-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -O-C(O)-O-, -NR₆-C(O)-, -C(O)-NR₆-, -NR₆-C(O)-O-, -O-C(O)-NR₆-, -NR₆-C(O)-NR₆- ist,

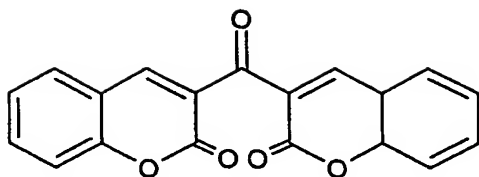
r für die Zahl 1 und s für 0 oder die Zahl 1 steht, und

R₆ H, Methyl oder Ethyl bedeutet.

Der monovalente Ketocumarinrest Y₁ entspricht bevorzugt der Formel



und der monovalente Carbonylbiscumarinrest entspricht bevorzugt der Formel



wobei die Benzolreste Substituenten wie zum Beispiel C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Mono- oder Di-C₁-C₄-alkylamino enthalten können, oder Substituenten an benachbarten C-Atomen der Benzolringe einen kondensierten aromatischen oder heteroaromatischen Ring bilden.

Die Monomeren b) sind teilweise bekannt oder sie können nach an sich bekannten Verfahren zur Einführung von funktionalisierten Seitenketten hergestellt werden. 7-Acryloxy-cumarin ist zum Beispiel von G. A. Delzenne et al. in Ind. Chim. Belge (1967), 32, Seiten 373 - 378 beschrieben. Andere polymerisierbare Sensibilisatoren wie Pyrene, Anthracene und Benzophenone sind von J. K. Oh et al. in J. of Pol. Science, Part A: Polymer Chemistry, Bd. 10, Seiten 3001 bis 3011 (2002) beschrieben. Funktionalisierte Carbonylbiscumarine sind von D. P. Specht et al. in Tetrahedron, Bd. 38, Nr. 9, 1203-1211 (1982) oder von D. Creed et al. in Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry, Bd. 39, 134-144 (2001) beschrieben.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung kann zusätzlich copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere (c) enthalten. Es kann sich um unsubstituierte oder substituierte Olefine, zum Beispiel Ethen, Propen, Buten, Penten, Styrol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril, (Meth)acrylnitril, (Meth)Acrylamid, N-alkylierte oder N-hydroxyalkylierte (Meth)-Acrylamide, Alkyl-(Meth)acrylate und Hydroxyalkyl-(Meth)acrylate mit 1 bis 20 C-Atomen in der Estergruppe, Vinyl- und Allylester sowie Vinyl- und Allylether mit 1 bis 20 C-Atomen in den Ester- beziehungsweise Ethergruppen handeln. Ferner sind Alkyl-(Meth)acrylate, Vinyl- und Allylether von Polyoxaalkylendiolen geeignet, zum Beispiel Polyoxaethylendiolen oder Polyoxa-1,2-propylendiolen mit 2 bis 200 Oxaethyleneinheiten und/oder 1,2-Oxapropyleneinheiten. Mit solchen Comonomeren können gewünschte physikalische und mechanische Eigenschaften gezielt eingestellt werden.

Die erfindungsgemässen Copolymere können auch Reste von Monomeren mit wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Gruppen enthalten. Mit solchen Vernetzungsmitteln können gewünschte physikalische und mechanische Eigenschaften gezielt eingestellt werden. Ver-

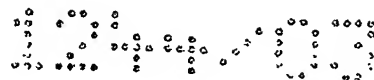
netzungsmittel sind in grosser Vielzahl bekannt. Einige Beispiele sind Butadien, Isopren, Divinylbenzol und Acryl- beziehungsweise Methacrylsäureester von Polyolen, wie zum Beispiel Ethylenglykol, Propylenglykol, Buylenglykol, Hexandiol, Diethylenglykol, 1,2,3-Propantriol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Dihydroxy- beziehungsweise Dihydroxymethylcyclohexan.

Die Menge der Comonomeren kann, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, zum Beispiel 20 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 95 Gew.-% und besonders bevorzugt 70 bis 95 Gew.-% Comonomer (a), und 80 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 1 Gew.-% Comonomer (b) betragen. Sofern ein Comonomer (c) enthalten ist, kann dieses 50 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 5 Gew.-% des Comonomer (a) ersetzen. Die Gewichtsprozentage ergänzen sich zu 100 Gew.-%. Vernetzungsmittel können zu bis zu 5 Gew.-% enthalten sein, bezogen auf die Zusammensetzung.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung kann zusätzlich inerte Lösungsmittel enthalten.

Geeignete Lösungsmittel sind zum Beispiel aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (Pentan, Hexan, Petroether, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol), aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe (Methylenchlorid, Chloroform, Di- und Tetrachlorethan), Nitrile (Acetonitril, Propionitril, Benzonitril), Ether (Diethylether, Dibutylether, t-Butylmethylether, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether), Ketone (Aceton, Methylisobutylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon), Carbonsäureester und Lactone (Essigsäureethyl- oder -methylester, Valerolacton), N-substituierte Lactame (N-Methylpyrrolidon), Carbonsäureamide (Dimethylacetamid, Dimethylformamid), acyclische Harnstoffe (Dimethylimidazolin), und Sulfoxide und Sulfone (Dimethylsulfoxid, Dimethylsulfon, Tetramethylsulfoxid, Tetramethylsulfon) und Alkohole (Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether). Die Lösungsmittel können alleine oder in Mischung von wenigstens zwei Lösungsmitteln verwendet werden.

Die Konzentration der Copolymeren beziehungsweise Comonomeren in den Lösungen hängt im wesentlichen von der gewünschten Schichtdicke ab, die auf einem Träger erzielt werden soll, sowie von der Viskosität der Lösungen. Die Menge der Comonomeren kann



zum Beispiel 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% betragen.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können zusätzlich Polymerisationsinitiatoren enthalten. Unter den Polymerisationsinitiatoren sind radikalische Initiatoren bevorzugt, die thermisch und/oder durch Bestrahlung Radikale erzeugen. Für ethylenisch ungesättigte Monomere sind insbesondere Azoverbindungen geeignet, wie zum Beispiel 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) oder Makroinitiatoren wie Makroazoinitiatoren, die zum Beispiel Polyethyleneglycoleinheiten enthalten. Polymerisationsinitiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren.

Die polymerisierbare Zusammensetzungen sind Beschichtungsmittel und eignen sich hervorragend zur Herstellung von Orientierungsschichten durch Polymerisation einer dünnen Schicht besagter Zusammensetzung auf einem Träger.

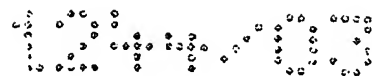
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemässen Zusammensetzung zur Herstellung von Orientierungsschichten auf einem Trägermaterial.

Ein anderer Gegenstand der Erfindung ist ein Verbundmaterial aus einem Träger und einer dünnen Schicht einer polymerisierbaren Zusammensetzung oder eines Copolymers dieser Zusammensetzung, enthaltend

- a) wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, an das ein photochemisch isomerisierbares oder dimerisierbares Molekül kovalent gebunden ist,
- b) wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, an das ein Sensibilisator kovalent gebunden ist, und
- c) gegebenenfalls anderen ethylenisch ungesättigten Comonomeren.

Für die Komponenten a), b) und c) gelten die zuvor angegebenen Ausführungsformen und Bevorzugungen.

Die Schichtdicke der Zusammensetzung beziehungsweise des Copolymers auf dem Träger kann zum Beispiel 0,01 bis 500 μm , bevorzugt 0,05 bis 200 μm , besonders bevorzugt 0,05 bis 100 μm und insbesondere bevorzugt 0,05 bis 50 μm betragen. Bei optischen Anwendungen liegen die Dicken von Orientierungsschichten häufig im Bereich von 10 bis 100 nm.



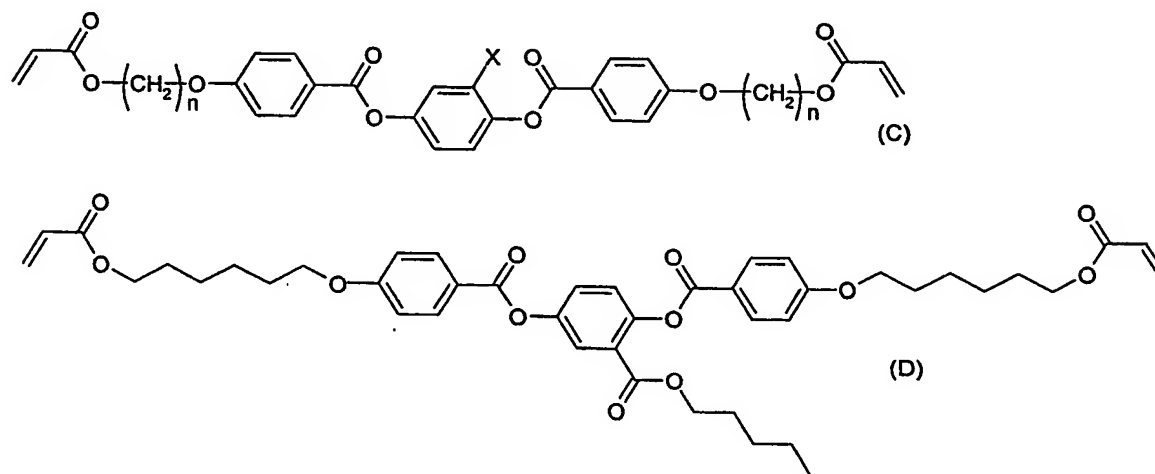
Trägermaterialien sind bekannt und ihre Form kann je nach Anwendung verschieden sein. Flächige und ebene Träger sind bevorzugt. Beispiele für Trägermaterialien sind Aluminiumoxid, Titanoxid, Siliziumdioxid (Glas oder Quarz) oder Mischoxide wie beispielsweise Indium-Zinnoxid (ITO), sowie Kunststoffe und organische Gläser, zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen, Polyester wie Polyethylenterephthalat, Polycarbonate, Polyurethane, Polyamide, Poly(meth)acrylsäureester und Triacetylcellulose. Bei erfindungsgemässen Anwendungen für optische Vorrichtungen stehen vor allem Kunststoffe, Glas oder gegebenenfalls ein mit einem elektrisch leitenden Material (die als Elektrode dient) beschichteter Träger (zum Beispiel mit ITO beschichtete Glasplatten) als Trägermaterialien im Vordergrund.

Die Herstellung der beschichteten Träger kann nach an sich bekannten Beschichtungsverfahren erfolgen, zum Beispiel Streichen, Tauchen, Rollen, Rakeln und Giessen. Zur Herstellung dünner Schichten hat sich besonders das Schleudergiessen bewährt, da man gleichmässige Schichtdicken erzeugen kann. Nach dem Beschichten wird das beschichtete Material getrocknet, zum Beispiel, in dem man das Lösungsmittel mittels Erwärmen, Anlegen eines Vakuums oder beiden Massnahmen verdampft. Zusammensetzungen werden nach der Beschichtung durch Einwirkung aktinischer Strahlung polymerisiert. Das so erhaltene Material mit einer Schicht des erfindungsgemässen Copolymeren ist stabil und kann als solches für die weitere Verarbeitung in den Handel gebracht werden.

Das erfindungsgemässe beschichtete Material eignet sich besonders zur Ausrichtung von Flüssigkristallen in einer Schicht, die auf dem Copolymer aufgebracht ist. Hierzu wird die Copolymerschicht zunächst mit linear polarisiertem Licht bestrahlt und die photoaktiven Gruppen isomerisiert oder dimerisiert. Als Strahlungsquellen eignen sich besonders UV-Quellen, zum Beispiel Quecksilber-Hochdrucklampen, Xenonlampen oder UV-Laser unter Verwendung eines Polarisators. Wenn Strukturen abgebildet werden sollen, bestrahlt man zweckmässig durch eine Maske. Die Belichtungszeiten sind gegenüber Mischungen aus Comonomeren a) und Sensibilisatoren erheblich reduziert, zum Beispiel bis auf die Hälfte oder weniger, je nach Gehalt Comonomer b). Auf die so vorbereiteten Schichten werden dann flüssigkristalline Verbindungen aufgebracht, bei denen es sich um molekulare Verbindungen, Polymere oder polymerisierbare Monomere oder Oligomere handeln kann.

Solche flüssigkristalline Verbindungen sind bekannt und in US 55993617, US 5567349, US 5650534 und WO 99/64924 beschrieben (siehe Strukturen C und D.) Kommerzielle Flüssig-

kristallformulierungen wie OPALVA™ 2130 sind erhältlich bei VANTICO AG (Basel). Strukturen C und D:



worin X Wasserstoff; Fluor, Chlor, Brom; oder Niederalkyl wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butyl bedeutet und n für eine ganze Zahl von 3 bis 12 steht.

Bevorzugt verwendet man polymerisierbare flüssigkristalline Monomere, deren Ausrichtung auf den Orientierungsschichten durch die Polymerisation fixiert (eingefroren) wird. Zur Herstellung der Flüssigkristallschichten kann man die gleichen Techniken anwenden wie für die Beschichtung mit einer Orientierungsschicht. Die Dicken der Flüssigkristallschicht liegen zum Beispiel im Bereich von 10 nm und 10 µm, bevorzugt von 100 nm und 5 µm, insbesondere bevorzugt von 500 nm und 3 µm.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, enthaltend auf einem (flächigen) Trägermaterial eine photovernetzte Schicht der erfindungsgemässen Zusammensetzung und auf der photovernetzten Schicht eine flüssigkristalline Schicht, vorzugsweise eine polymere flüssigkristalline Schicht.

Das erfindungsgemäss hergestellte Verbundmaterial zeichnet sich auf Grund einer höheren Photoempfindlichkeit der Copolymeren durch ein ausgezeichnetes und gleichmässiges Kontrastverhalten auch bei kurzen Belichtungszeiten aus.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher. Das in Beispiel A1 verwendete 4'-Dimethylamino-2-hydroxy-5-methyl-benzophenon wird analog der Veröffentlichung von J. K. Oh et al. in J. of Pol. Science, Part A: Polymer Chemistry, Bd. 10, Seiten 3001 bis 3011 (2002) hergestellt.

A) Herstellung von Monomeren

Beispiel A1: Herstellung von 4-Dimethylamino-2-(8-methacroyloxy-n-octyl)oxy-5-methyl-benzophenon

a) Herstellung von 4-Dimethylamino-2-(8-hydroxy-n-octyl)oxy-5-methyl-benzophenon

In einem 50 ml Dreihalsrundkolben werden 1,51 g (5,9 mmol) 4'-Dimethylamino-2-hydroxy-5-methyl-benzophenon in 10,5 ml Dimethylformamid gelöst. Dann werden 3,24 g (23,17 mmol) Kaliumcarbonat (Fluka 60110) bei Raumtemperatur zugegeben. Man beobachtet einen Temperaturanstieg auf ca. 30°C und die gelbe Lösung wird sofort orange. Die Suspension wird auf 100°C erwärmt. Dann werden innert 10 Minuten 1,46 g (8,614 mmol) 8-Chlor-1-octanol zugetropft. Die dunkelorange Suspension wird 2 Stunden bei 100 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Zum Lösen der Salze werden 25 ml Wasser zugegeben und die braune Lösung dann mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit Natriumhydrogencarbonat (w = 0,095 g/g) gewaschen und dann am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das erhaltene braune Öl wird über 200 g Kieselgel (Merck 0.04 - 063 mesh) mit 1 l Hexan/Ethylacetat (1:1), gefolgt von 1 l Ethylacetat fraktioniert filtriert. Die Ethylacetatfraktion wird dann am Rotationsverdampfer eingedampft. Man erhält 1,97 g eines gelbe Öls, welches nach 2 Tagen kristallisiert (81,4 % der Theorie); Smp: 56,9 °C.

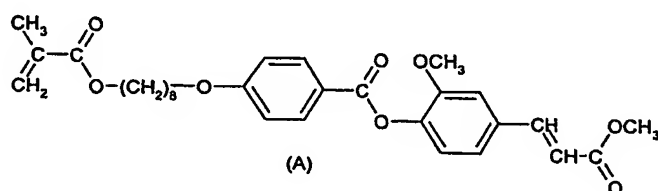
b) Herstellung der Titelverbindung

In einem 50 ml Dreihalsrundkolben werden 1,93 g (4,71 mmol) 4-Dimethylamino-2-(8-hydroxy-n-octyl)oxy-5-methyl-benzophenon und 0,929 g (9,18 mmol) Triethylamin, sowie 1,4 mg Di-tert-butyl-p-kresol als Stabilisator vorgelegt. Dann werden 10 ml wasserfreies Dichlormethan zugegeben und die gelbliche klare Lösung auf 0 °C abgekühlt. Innert 20 Minuten wird nun eine Lösung aus 0,66 g Methacrylsäurechlorid in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan zugetropft. Das nun trübe Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei 0°C gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Dann werden 30 ml Natriumhydrogencarbonat (w = 0,095 g/g) zugegeben und 10 Minuten kräftig gerührt. Die zweiphasige Mischung wird in einen Scheidetrichter transferiert und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit 50 ml Wasser gewaschen und die vereinigten Wasserphasen dann

mit 50 ml Methylenchlorid gewaschen. Die vereinigten organischen Extrakte werden am Rotationsverdampfer eingengt. Es werden 2,27 g dunkelgelbes Öl erhalten, welches über 200 g Kieselgel (Merck 0,04 – 0,63 mesh) mit 3 l Hexan/Ethylacetat (6:4) chromatographiert wird. Ähnliche Fraktionen werden vereint und am Rotationsverdampfer eingedampft. Man erhält 1,97 g eines gelben, viskosen Öls (87,8 % der Theorie); UV (THF, λ_{max}): 334 nm.

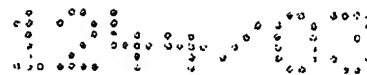
B) Herstellung von Copolymeren

Beispiel B1: Copolymer aus Monomeren A und gemäss Beispiel A1b) im Molverhältnis 98:2



4,29 g (8 mmol) Monomer A, 0,099 g (0,163 mmol) Monomer gemäss Beispiel A1a und 0,0136 g (0,0817 mmol) 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril (Fluka 11630) werden in 21,7 g Tetrahydrofuran (THF) in einem Schlenkrohr unter Rühren gelöst. Das Reaktionsgefäss wird luftdicht verschlossen, und zum Entgasen des Ansatzes die gerührte, klare farblose Lösung bis auf 200 mbar evakuiert und mit Stickstoff wieder belüftet. Dieser Vorgang wird insgesamt fünfmal wiederholt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 55 °C erwärmt. Nach 15 Stunden wird das Reaktionsgefäss geöffnet, die nun viskose Lösung mit 20 g THF verdünnt und über eine 0,2 µm Membran aus Polytetrafluorethylen (PTFE) filtriert. Dann wird das Filtrat in einem Becherglas unter starkem Rühren bei –10 °C bis 0 °C auf 327 g Methanol getropft. Das ausgefallene, voluminöse und weisse Polymer sedimentiert nach Abschalten des Rührers rasch auf den Boden des Becherglases. Nach 30 Minuten Stehen bei Raumtemperatur wird das rohe Copolymer durch Filtration über ein Papierfilter gewonnen. Der erhaltene weisse Feststoff wird sofort wieder in 22 g THF gelöst und erneut bei –10 °C bis 0 °C in 327 g Methanol gefällt. Das gereinigte, nun monomerfreie, Copolymer wird abfiltriert. Nach Trocknung bei Raumtemperatur/18 mbar werden 3,37 g weisses Pulver mit folgenden Eigenschaften erhalten:

$T_g = 61,8^\circ\text{C}$; Gelpermeationschromatographie (GPC, THF, 35 °C, Polystyrolstandard): $M_n = 64500 \text{ g/mol}$, $M_w = 157000 \text{ g/mol}$; Polydispersität (D) = 2,43; NMR: 2,2 mol-% Anteil 4-Dimethylamino-2-(8-methacryloxy-n-octyl)oxy-5-methyl-benzophenon.



Beispiel B2: Copolymer aus Monomeren A und gemäss Beispiel A1b) im Molverhältnis 85:15

4,29 g (8 mmol) Monomer A, 1,215 g (2 mmol) Monomer gemäss Beispiel A1a und 0,0166 g (0,1 mmol) 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril (Fluka 11630) werden in 26,63 g Tetrahydrofuran (THF) in einem Schlenkrohr unter Rühren gelöst. Das Reaktionsgefäss wird luftdicht verschlossen, und zum Entgasen des Ansatzes die gerührte, klare farblose Lösung bis auf 200 mbar evakuiert und mit Stickstoff wieder belüftet. Dieser Vorgang wird insgesamt fünfmal wiederholt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 55 °C erwärmt. Nach 15 Stunden wird das Reaktionsgefäss geöffnet, die nun viskose Lösung mit 20 g THF verdünnt und über eine 0,2 µm Membran aus Polytetrafluorethylen (PTFE) filtriert. Dann wird das Filtrat in einem Becherglas unter starkem Rühren bei –10 °C bis 0 °C auf 327 g Methanol getropft. Das ausgefallene, voluminöse und fast weisse Polymer sedimentiert nach Abschalten des Rührers rasch auf den Boden des Becherglases. Nach 30 Minuten Stehen bei Raumtemperatur wird das rohe Copolymer durch Filtration über ein Papierfilter gewonnen. Der erhaltene hellgelbe Feststoff wird sofort wieder in 22 g THF gelöst und erneut bei –10 °C bis 0 °C in 327 g Methanol gefällt. Das gereinigte, nun monomerfreie, Copolymer wird abfiltriert. Nach Trocknung bei Raumtemperatur/18 mbar werden 4,15 g hellgelbes Pulver mit folgenden Eigenschaften erhalten:

T_g = 54,3°C; Gelpermeationschromatographie (GPC, THF, 35 °C, Polystyrolstandard): M_n = 59800 g/mol, M_w = 140000 g/mol; Polydispersität (D) = 2,34; NMR: 15 mol-% Anteil 4-Dimethylamino-2-(8-methacryloxy-n-octyl)oxy-5-methyl-benzophenon.

C) Herstellung von beschichteten Trägern

Beispiel C1:

Es wird eine Lösung von 2 Gew.-% des Copolymers gemäss Beispiel B1 in 7 ml Cyclopentanone hergestellt. Die Lösung wird in einer Spin-Coating-Apparatur auf eine mit ITO beschichtete Glasplatte bei 60 Sekunden und 3000 U/min aufgeschleudert (Beschleunigung = 500 U/s), so dass eine homogene Schicht von 50 nm entsteht. Danach trocknet man die Schicht für 10 Minuten bei 180° C und bestrahlt streifenweise mit unterschiedlichen Energiedosen von 5 / 10 / 20 / 40 / 80 / 160 / 200 / 400 / 800 / 1600 / 3200 mJ/cm² mit linear polarisiertem Licht bei einer Wellenlänge von 365 nm (Band Pass Filter BPF 365 nm). Auf diese Weise wird die Energiemenge bestimmt, bei der erstmals eine Ausrichtung der aufgebracht-

ten flüssigkristallinen Schicht beobachtet wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 von Beispiel D1 angegeben.

Beispiel C2:

Es wird gemäss Beispiel C1 verfahren, aber das Copolymere gemäss Beispiel B2 verwendet.

Vergleichsbeispiel:

Es wird gemäss Beispiel C1 verfahren, aber ein Homopolymer des Monomeren A verwendet, das 33 Gew.-% Michler's Keton als Sensibilisator enthält.

D) Herstellung von Trägern mit Copolymerschicht und flüssigkristalliner Schicht

Beispiel D1:

Es wird eine 15 Gew.-%ige Lösung einer kommerziellen photovernetzbaren Flüssigkristallformulierung in Cyclopentanon verwendet (OPALVATM 2130, Vantico AG) und mit einer Spin-Coating-Apparatur auf die Copolymerschicht der beschichteten Glasplatte gemäss Beispiel C1 aufgeschleudert (120 Sekunden bei 1000 U/min, Beschleunigung 500 U/s), so dass eine homogene Schicht mit einer Dicke von 700-800 nm entsteht. Die aufgebrachte Schicht wird durch Erhitzen auf 50°C (1 Minute) und 40°C (1 Minute) orientiert. Danach wird die orientierte Schicht durch Bestrahlung mit 800 mJ/cm² UV-Licht im Bereich von 280-400 nm unter Stickstoff vernetzt.

Beispiele D2:

Es wird gemäss Beispiel D1 verfahren und beschichtete Glasplatten gemäss Beispiel C2 verwendet.

Vergleich:

Es wird gemäss Beispiel D1 verfahren und beschichtete Glasplatten gemäss Vergleichsbeispiel verwendet.

Tabelle 1:

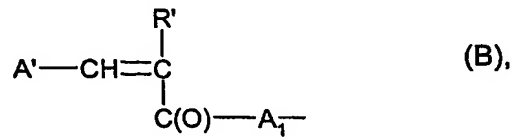
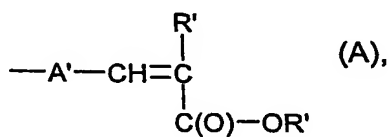
Beispiel	Energiemenge (mJ/cm ²)
D1	400
D2	80
Vergleich	800

Patentansprüche:

1. Zusammensetzung, enthaltend

- a) wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, an das ein photochemisch isomerisierbares oder dimerisierbares Molekül kovalent gebunden ist,
- b) wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, an das ein Sensibilisator kovalent gebunden ist, und
- c) gegebenenfalls anderen ethylenisch ungesättigten Comonomeren.

2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die photo-polymerisierbare Gruppe den Formeln A und B entspricht,



worin

R' Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

A' ein gegebenenfalls substituierter mono- beziehungsweise divalenter aromatischer oder ein gegebenenfalls substituierter mono- beziehungsweise divalenter heteroaromatischer Rest ist, und

A₁ eine Brückengruppe darstellt.

3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren (a) der Formel I oder der Formel Ia entsprechen,



worin

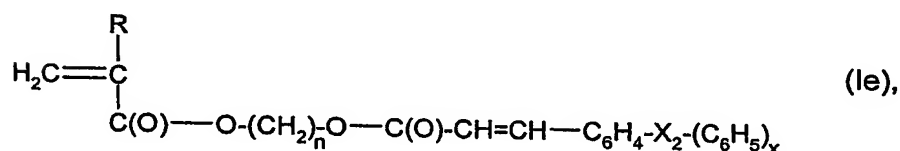
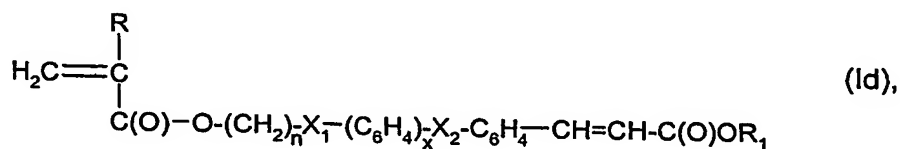
R H oder C₁-C₈-Alkyl bedeutet,

A für eine Brückengruppe steht,

S₁ einen gegebenenfalls substituierten divalenten und S₂ einen gegebenenfalls substituierten monovalenten aromatischen oder hetero-aromatischen Rest bedeuten, und

Z₁ einen monovalenten und Z₂ einen divalenten Rest eines Moleküls darstellt, das photochemisch isomerisiert oder dimerisiert.

4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren (a) der Formel Id oder der Formel Ie entsprechen,



worin

R für Methyl steht,

n für eine Zahl von 2 bis 20, bevorzugt 4 bis 14 steht

R₁ C₁-C₄-Alkyl und bevorzugt Methyl bedeutet,

x für 0 oder 1 steht,

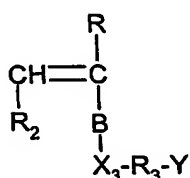
X₂ eine direkte Bindung, -O-, -S-, -CO-, -OC(O)- oder -C(O)O- darstellt, und

die Gruppen C₆H₄ und C₆H₅ unabhängig voneinander unsubstituiert oder mit 1 bis 3 C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy, bevorzugt Methoxy, substituiert sind.

5. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren b) ausgewählt sind aus der Gruppe Acrylate, Methacrylate, Acrylamide, Methacrylamide, Maleinsäurehalbester, und Allyl- oder Methallyl- oder Crotonylalkohol, an die ein Sensibilisator direkt oder über eine Brückengruppe in der Ester- oder Amidgruppe beziehungsweise an der Alkoholgruppe kovalent gebunden ist.

6. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Sensibilisatoren ausgewählt sind aus der Gruppe 2-Hydroxyketone, Cumarine, Ketocumarine, Acetophenone, Benzophenone, Anthrachinone, Xantheme, Thioxantheme und Acetophenon-ketale.

7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren b) der Formel II entsprechen,



(II),

worin

R H oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

R₂ H oder -COOR₇ ist,

R₃ eine direkte Bindung oder eine bivalente Brückengruppe darstellt,

B Methylen oder -C(O)- bedeutet,

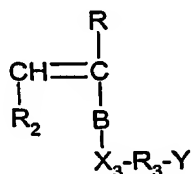
Y der monovalente Rest eines Sensibilisators ist,

X₃-O-, -NH- oder -N(C₁-C₄-Alkyl)- bedeutet,

X₃ für -O- steht, wenn B Methylen ist, und

R₇ H, C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl darstellt.

9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren b) der Formel IIa entsprechen,

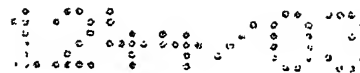


(IIa),

worin

R H oder Methyl bedeutet,

R₂ H ist,



B -C(O)- bedeutet,

Y der monovalente Rest eines Sensibilisators ist,

X₃ -O- bedeutet, und

R₃ einen Rest der Formel -(R₄)_r-X₄-(R₅)_s- darstellt, worin

R₄ C₁-C₂₀-Alkylen, Polyoxaethylen oder Polyoxapropylen mit 2 bis 10 Oxaalkyleneinheiten, C₅- oder C₆-Cycloalkylen, -Cyclopentyl-C_nH_{2n}- und -Cyclohexyl-C_nH_{2n}- mit n gleich 1 oder 2, Cyclopentyl-(C_nH_{2n})₂ und Cyclohexyl-(C_nH_{2n})₂ mit n gleich 1 oder 2, Phenylen, Benzylen, Phenylethylen oder Xylylen bedeutet,

R₅ für eine direkte Bindung oder C₁-C₄-Alkylen steht,

X₄ ein Rest ausgewählt aus der Gruppe -O-, -S-, -NR₆-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -O-C(O)-O-, -SO₂-O-, -O-SO₂-, -O-SO₂-O-, -NR₆-C(O)-, -C(O)-NR₆-, -NR₆-C(O)-O-, -O-C(O)-NR₆-, -NR₆-C(O)-NR₆-, -NR₆-SO₂-, -SO₂-NR₆-, -NR₆-SO₂-O-, -O-SO₂-NR₆- oder -NR₆-SO₂-NR₆ ist, und r für die Zahl 1 und s für 0 oder die Zahl 1 steht.

10. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Monomere (c) ausgewählt ist aus der Gruppe Ethen, Propen, Buten, Penten, Styrol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril, (Meth)acrylnitril, (Meth)Acrylamid, N-alkylierte oder N-hydroxyalkylierte (Meth)Acrylamide, Alkyl-(Meth)acrylate und Hydroxyalkyl-(Meth)acrylate mit 1 bis 20 C-Atomen in der Estergruppe, Vinyl- und Allylester sowie Vinyl- und Allylether mit 1 bis 20 C-Atomen in den Ester- beziehungsweise Ethergruppen, Alkyl-(Meth)acrylate oder Vinyl- und Allylether von Polyoxaalkylendiolen.

11. Verbundmaterial aus einem Träger und einer dünnen Schicht einer polymerisierbaren Zusammensetzung oder eines Copolymers dieser Zusammensetzung, enthaltend

- a) wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, an das ein photochemisch isomerisierbares oder dimerisierbares Molekül kovalent gebunden ist,
- b) wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, an das ein Sensibilisator kovalent gebunden ist, und
- c) gegebenenfalls anderen ethylenisch ungesättigten Comonomeren.

12. Zusammensetzung, enthaltend auf einem Trägermaterial eine photovernetzte Schicht der erfindungsgemässen Zusammensetzung und auf der photovernetzten Schicht eine flüssigkristalline Schicht.

13. Verwendung der erfindungsgemässen Zusammensetzung zur Herstellung von Orientierungsschichten auf einem Trägermaterial.

Zusammenfassung

Zusammensetzung, enthaltend

wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, an das ein photochemisch isomerisierbares oder dimerisierbares Molekül kovalent gebunden ist, und wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, an das ein Sensibilisator kovalent gebunden ist, eignen sich hervorragend zur Herstellung von polymeren Orientierungsschichten für Flüssigkristalle.